

Научная статья

УДК 544.2+544.52

doi: 10.17223/24135542/37/5

## **Применение факторного анализа для изучения фотостимулированных гетерогенных процессов на поверхности твердых полупроводниковых катализаторов**

**Антон Рубенович Иванов**

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия, ecologyrisk2012@mail.ru*

**Аннотация.** Работа посвящена фотостимулированным превращениям изопрена на поверхности твердых простых и составных полупроводниковых оксидов. Интерес к этим превращениям вызван как их практической важностью (участие в формировании смога в атмосфере), так и тем, что данные процессы представляют собой конкретный пример открытых по энергии и веществу систем. Твердые оксидные фотокатализаторы при участии в рассматриваемых процессах имеют тенденцию к эволюции свойств. При этом ухудшаются условия для фотoadсорбции изопрена. Тем не менее наблюдается значительная активность этих катализаторов, которую можно объяснить присутствием следовых количеств оксидов азота. Автор считает, что нельзя исключить возможность фиксации адсорбированного молекулярного атмосферного азота под действием ультрафиолетового излучения с образованием следовых количеств его соединений, способных проявлять промогирующие свойства. Результаты лабораторного моделирования фотостимулированного взаимодействия компонентов воздуха и изопрена приведены в качестве примера, доказывающего важность решения этой задачи новыми методами. Исползованные методы основаны на комплексном подходе с сочетанием лабораторного моделирования фотохимического процесса, который не требует мощного источника энергии, но создает сильные эффекты в окислении летучего органического соединения (ЛОС), изопрена в атмосферном воздухе, в присутствии широкого круга твердых фотокатализаторов, с последующим факторным анализом полученных результатов. Предполагается, что изучение фотоокисления изопрена укажет новый подход к обеспечению экологической безопасности атмосферы.

**Ключевые слова:** фотостимулированные процессы, полупроводниковые фотокатализаторы, изопрен, атмосфера, фиксация азота

**Для цитирования:** Иванов А.Р. Применение факторного анализа для изучения фотостимулированных гетерогенных процессов на поверхности твердых полупроводниковых катализаторов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 65–83. doi: 10.17223/24135542/37/5

## The application of correlation analysis for study of photostimulated heterogeneous processes on the surface of solid semiconductor photocatalisators

Anton R. Ivanov

*St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design,  
St. Petersburg, Russia, ecologyrisk2012@mail.ru*

**Abstract.** The results of investigation of lab modeling of photostimulated heterogeneous oxidation were taken as example for demonstration the importance of solution of this task by new methods. The method was based on complex approach in application of high energy photochemical processes which didn't require powerful source of energy but gave strong effects in oxidation of isoprene, volatile organic compound (VOC) in atmospheric air. Investigated isoprene, which constantly present in industrial pollution and take part in smog-formation in urban zone. It is supposed that combination of photooxidation of VOC give new approach to creation of ecology atmosphere modeling. Author shown some lows, wich rule the heterogeneous photostimulated processes on the surface of solid particles in atmospheric aerosol: first, the oxidation of isoprene take place under the ultraviolet irradiation and the main gaseous product is carbon dioxide. CO<sub>2</sub> is absent without semiconductor photocatalisators. This solid oxide photocatalisators changed during reactions, wich leads to low there activity. It was demonstrated by correlation dependens. Author invite hipotisa about reduction contane of structure oxigen of Solid surface of oxide photocatalisators but NO and NO<sub>2</sub> take part as promotes. This data culd be used in models of atmosphere and study of Solid State and surface.

**Keywords:** photostimulated processes, semiconductor photocatalysis, isoprene, atmosphere, nitrogen fixation

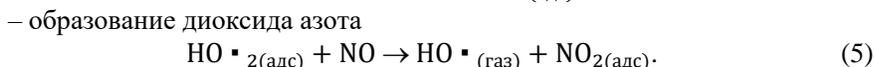
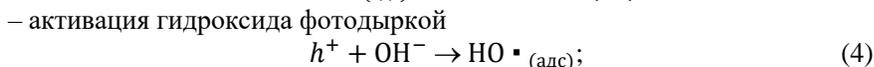
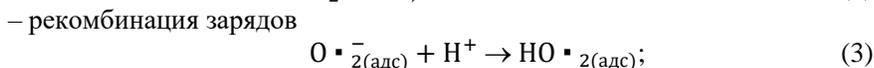
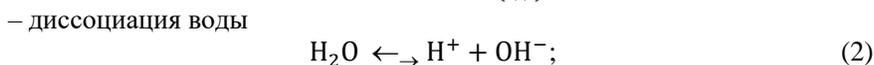
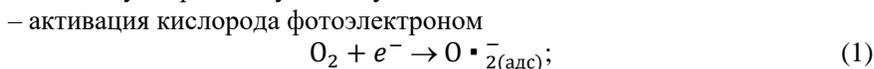
**For citation:** Ivanov, A.R. The application of correlation analysis for study of photostimulated heterogeneous processes on the surface of solid semiconductor photocatalisators. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 65–83. doi: 10.17223/24135542/37/5

### Введение

Полученные в последние десятилетия данные говорят о том, что эмиссия антропогенного органического углерода в атмосферу превышает 109 т/год [1]. Известно, что в атмосфере Земли протекают гетерогенные фотостимулированные процессы с участием твердых аэрозольных частиц, состоящих из полупроводниковых и широкозонных минералов [2]. Достаточно хорошо изучено влияние солнечного излучения на фотокаталитические реакции с участием летучих органических соединений (ЛОС) и этих аэрозолей [3–13]. Интерес к изопрену, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, связан с его участием во многих атмосферных процессах, в том числе в аэрозолеобразовании и генерации озона [1, 2]. Особенность протекания таких реакций – неравновесные условия взаимодействия

компонентов [14–18]. Интересно было бы провести оценку квантового выхода изучаемых процессов и его связи с эффективностью окисления, хотя, с другой стороны, это весьма сложная задача, связанная с возможностью использования различных методик экспериментов. Практически неизвестными до настоящего времени остаются закономерности изменения активности твердых аэрозольных частиц при протекании фотостимулированных реакций. Открытым является вопрос о возможности гетерогенной фотостимулированной фиксации атмосферного азота. Авторы [10, 11] наблюдали торможение процессов фотоадсорбции и фотоокисления в присутствии твердых катализаторов, которые в отличие от классического катализа меняют свой состав, что приводит их поверхность к пассивации [16–18]. Возникает вопрос: благодаря каким факторам атмосферный аэрозоль сохраняет активность?

Одной из первых работ, посвященных выяснению потенциальной роли гетерогенных фотостимулированных реакций в атмосфере, было моделирование процессов в запыленной атмосфере города [19]. Облучению подвергали смесь  $C_3H_6-NO_2$ -воздух в присутствии оксида цинка. В результате было установлено, что без облучения оксид цинка не влияет на протекание процессов. Облучение в его присутствии привело к образованию в 3–5 раз большего количества диоксида углерода и в 1,5–2 раза большего количества алкилнитратов, в том числе низших, выход которых в гомогенных реакциях очень мал [19, 20]. Авторы работы [2] изучали окисление *n*-алканов  $C_4-C_9$ , циклоалканов  $C_6-C_8$  в присутствии твердых полупроводниковых частиц. В реактор вдувался аэрозоль, состоящий из частиц  $SiO_2$  или  $TiO_2$  со средним диаметром 0,5 мкм, воздух, содержащий по 100 ppb  $NO$ ,  $NO_2$  и органического соединения. В присутствии облучаемого  $SiO_2$  каталитический эффект не был обнаружен, однако в опытах с  $TiO_2$  в случае *n*-алканов скорость реакции резко возрастала при увеличении длины углеродной цепи от  $C_4$  до  $C_9$ . Для описания наблюдаемых эффектов с участием оксидов азота авторы [2] предложили умозрительную схему:



Цель данного исследования заключалась в нахождении взаимосвязей протекающих на поверхности модельных твердых объектов процессов, а не свойств катализаторов в зависимости от их состава. Автором выбраны статические условия для опытов, чтобы можно было охарактеризовать

протекающие реакции как гетерогенные процессы псевдопервого порядка, с последующим применением факторного анализа для установления закономерностей фотостимулированного гетерогенного окисления изопрена в условиях реальной атмосферы [1, 20].

Решение поставленной задачи предполагалось следующим образом:

– осуществление фотостимулированного окислительного разложения паров изопрена на поверхности твердых фотокатализаторов в условиях, моделирующих естественные при облучении светом, имитирующим различные условия в атмосфере;

– измерение констант скоростей процессов псевдопервого порядка наблюдаемой фотостимулированной убыли паров изопрена из газовой фазы и сопоставление этих данных со скоростями накопления продукта реакции – углекислого газа;

– анализ водных смывов с поверхностей фотокатализаторов после протекания фотостимулированных процессов;

– установление закономерностей изменения фотокаталитической активности твердых компонентов аэрозоля под действием света, близкого по спектральным характеристикам к солнечному, в присутствии изопрена с помощью факторного анализа.

## **Материалы и методы**

В герметизируемом кварцевом реакторе были проведены эксперименты с изопреном, включавшие:

1) проверку возможности темновых (без облучения) адсорбции и разложения изопрена на поверхности твердых фотокатализаторов;

2) фотостимулированное разложение этого углеводорода при облучении данных объектов светом ртутной лампы, холостые опыты.

Хромато-масс-спектрометрическую идентификацию органических соединений в виде десорбатов с фотокатализаторов, полученных путем мягкой термодесорбции (100–1 200°C), с поверхностей осуществляли на приборе LKB-2091 (Швеция). Количественное газохроматографическое определение ЛОС осуществляли на газовом хроматографе «Цвет-800» (Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором и катарометром. Результаты подтверждены исследованиями водных смывов и вытяжек ацетонитрилом с поверхностей изученных твердых объектов методом тонкослойной хроматографии.

Анализ водных вытяжек на содержание нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония делали по ГОСТ 30045–2014, проверяли наличие в воздухе NH<sub>3</sub> (ГОСТ 57256–2016) и NO<sub>x</sub> (РД 52.04 792–2014). Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометрах СФ-2000 и Unicо (модель 1201). Предварительная подготовка образцов природных и синтетических твердых фотокатализаторов к опытам заключалась в длительных (не менее 5 ч) прогревах на воздухе и вакууме с целью удаления органических соединений и воды. Температура прогрева достигала 900 К. Синтез и обработка композиций

проведены по методикам [21]. Удельную поверхность образцов измеряли по Брунауэру–Эммету–Теллеру на приборе Sorbi MS (N 3799) по адсорбции азота с погрешностью не более 2%.

Полупроводниковые синтетические катализаторы готовили путем сплавления исходных оксидов с удельной поверхностью  $< 10 \text{ м}^2/\text{г}$  с различными реагентами. Синтез проводили в фаянсовых тиглях в муфельной печи при температуре  $5\ 000^\circ\text{C}$  2–3 ч. Далее отделяли на ситах фракцию с размером зерна  $< 0,16 \text{ мм}$ , ее промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали в эксикаторе с NaOH в течение 24 ч и подвергали дальнейшей обработке. Подготовку без реагента проводили в муфельной печи. Обработку толуолом осуществляли в стационарной системе, представлявшей собой эксикатор объемом 3 л, в который помещали 1 г исследуемого порошка в бюксе и 0,5 мл толуола в другом бюксе. Проточная система состояла из кварцевой трубки диаметром 1 см, помещенной в электрическую печь из нихромовой проволоки. К концам трубки подсоединяли силиконовые шланги, по которым подавали газы с расходом около 60 мл/мин. Расходы устанавливали путем сброса избытка газа в атмосферу. В качестве источника метана использовали магистральный природный газ, пропущенный через сухой NaOH. Аммиак получали добавлением 25%-ного раствора  $\text{NH}_3$  в воде из капельной воронки к сухому NaOH, помещенному в трехгорлую колбу, через которую пропускали  $\text{N}_2$  марки ОСЧ.

Группу нанесенных испытуемых твердых объектов составляли модифицированные силикагели. Эти образцы были синтезированы на кафедре химии твердого тела химического факультета СПбГУ в 2010–2012 гг. Поверхность этих катализаторов составляла 150–200 мг/г. Модификация силикагелей оксидами переходных металлов осуществлялась по методу молекулярного наслаивания (содержание лигатуры 1–100 мкг/г) на силикагель марки КСМ (исходная удельная поверхность около  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер микropор порядка 10–100 Å) [21].

Эксперименты по исследованию кинетики гетерогенного фотостимулированного окисления изопрена включали в себя этап предварительной темновой адсорбции. Для опытов использовали два цельнопаянных кварцевых реактора с одним отводом одинакового объема (0,37 л), с окнами из оптического кварца диаметром 40 мм и кварцевой рубашкой водяного охлаждения. В один из них помещали навеску катализатора, второй реактор был пустым. Сосуды герметично закрывали накладными гайками, и в каждый из них добавляли дозу органического субстрата 0,5–1 мкл мирошприцом с интервалом 50 мин. После добавления очередной порции адсорбата и достижения равновесия из реакторов отбирали пробы медицинским шприцом на 1 мл для анализа на газовом хроматографе, параллельно ведя отбор из пустого реактора аналогичным образом. По разности хроматографических сигналов и в соответствии с градуировкой определяли долю адсорбированного на исследуемом порошке изопрена.

Эксперименты с облучением проводили в статической системе в тех же кварцевых реакторах. Для облучения использовали ртутные лампы среднего

давления мощностью 250 Вт (Tungsram, Венгрия). Необходимую температуру поддерживали с помощью термостата и водяной рубашки. Облучение осуществлялось через 5–6-сантиметровый слой дистиллированной воды (фильтр ИК-излучения) в продолжение 2–10 ч после достижения темнового адсорбционного равновесия. Лампу включали через 40 мин после установления адсорбционного равновесия смеси. Пробу из газовой фазы отбирали медицинским шприцом с интервалом 40 мин после включения лампы. Температуру воды в рубашке реактора поддерживали 200°C. Катализатор располагался неподвижным слоем на расстоянии 30 см от источника света на дне реактора. Для опытов брали навески 0,5–5 г свежеприготовленного испытуемого порошка и общую дозу жидкого изопрена 0,5–25 мкл. Контроль за убылью реагентов и появлением в газовой фазе продуктов осуществлялся газохроматографически.

Для сравнения активности синтезированных смешанных оксидов были получены приведенные к массе катализатора константы процесса псевдопервого порядка для наблюдаемой убыли изопрена ( $k_1$ ) и выделения  $\text{CO}_2$  ( $k_2$ ). Эти константы вычислялись по формулам

$$k_1 = \ln(S_t/S_0)/(t \cdot m), \quad (6)$$

$$k_2 = \ln(S_2/S_1)/(t \cdot m), \quad (7)$$

где  $S_0$ ,  $S_t$  – приведенные площади хроматографического пика к площади пика воздуха после достижения темнового адсорбционного равновесия и после облучения соответственно;  $S_1$ ,  $S_2$  – приведенные площади хроматографических пиков  $\text{CO}_2$  к площади пика воздуха до и после облучения соответственно;  $t$  – время облучения в секундах;  $m$  – масса катализатора в граммах. Воспроизводимость измерения констант находится в пределах 20%. По результатам измерений вычисляли величину

$$X = k_2/k_1, \quad (8)$$

где  $k_2$  – наблюдаемая константа выделения  $\text{CO}_2$ , ( $\text{с}^{-1}/\text{г}$ );  $k_1$  – наблюдаемая константа убыли изопрена при облучении ( $\text{с}^{-1}/\text{г}$ ) для данного катализатора (см. выше). Значение  $X$  позволяет оценить каталитическую активность безотносительно к величине поверхности катализатора. Эту величину автор настоящей работы назвал «активность фотоокисления на катализаторе» (АФК).

Построение дифференциальных кривых проводили согласно методу Грана [22]. Факторный анализ полученных данных проводили с помощью программы Microsoft Excel.

### Результаты и обсуждение

Индивидуальные твердые вещества, выбранные в данной работе в качестве фотокатализаторов, и как исходные материалы для их композиций, имеют ширины запрещенной зоны  $(0,21-1,5) \cdot 10^{-18}$  Дж. Энергия кванта максимума нефильтрованного коротковолнового излучения использованного в наших опытах источника света составляет порядка  $10^{-18}$  Дж. Энергия связи в молекуле азота составляет  $1,6 \cdot 10^{-18}$  Дж [16, 23–25]. В адсорбированном состоянии, в том числе на смешанных оксидах, такие молекулы способны

образовывать ловушечные уровни, что приводит к снижению энергии активации реакций в этих неравновесных условиях под действием ультрафиолетового излучения по сравнению с газовой фазой [23, 26–30].

В табл. 1 приведены результаты опытов по фотостимулированному разложению изопрена на поверхности натуральных твердых полупроводниковых объектов в условиях, имитирующих нижнюю тропосферу. Единственным газообразным продуктом этих реакций был  $\text{CO}_2$ . По данным анализов смывов адсорбированных продуктов с поверхностей фотокатализаторов, изопрен в основном превращается в углекислый газ, небольшую примесь составляют ацетон, формальдегид, метилвинилкетон метил-н-пропилкетон.

Таблица 1

**Константы псевдопервого порядка наблюдаемой убыли из газовой фазы изопрена в присутствии компонентов натурального аэрозоля под действием УФ-излучения с  $\lambda \geq 310$  нм (стеклянный фильтр БС-3)**

Компонент атмосферного аэрозоля		Наблюдаемая константа убыли из газовой фазы, $\times 10^4 \text{ c}^{-1}$ изопрена, $\text{C}_5\text{H}_8$
Название	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	
Песок пустыни Кара-Кум	20,0	1,1
Вулканический пепел (Камчатка)	6,0	0,1
Технический мел (карбонат кальция)	4,0	0,2
Морская соль (Тихий океан)	Не сведений	0,2

В табл. 2–5 представлены результаты экспериментов по измерению констант псевдопервого порядка убыли изопрена и накопления  $\text{CO}_2$  в газовой фазе под действием полного спектра излучения ртутной лампы (имитация условий верхних слоев атмосферы) в присутствии твердых полупроводниковых фотокатализаторов, а также результаты вычисления АФК и производных этих функциональных зависимостей. В табл. 3 и 5 приведены уравнения аппроксимации этих данных с соответствующими значениями коэффициентов корреляции: во-первых, линейные аппроксимации, во-вторых, нелинейные с наибольшим по модулю значением коэффициента корреляции, исключая аппроксимацию с помощью полиномов.

Таблица 2

**Зависимость константы псевдопервого порядка выделения  $\text{CO}_2$  ( $k_2$ ) и приведенной константы псевдопервого порядка выделения  $\text{CO}_2$  ( $X = k_2/k_1$ ) от константы псевдопервого порядка наблюдаемой убыли изопрена из газовой фазы ( $k_1$ ) при облучении в экспериментах с полупроводниковыми оксидами, полученными сплавлением**

№	Состав, соотношение масс	Способ получения	Реагент, газ	Температура обработки, $^\circ\text{C}$	Время обработки, ч	$k_1$ , $\text{c}^{-1}$	$k_2$ , $\text{c}^{-1}$	$dk_2/dk_1$	$X = k_2/k_1$	$dX/dk_1$ , c
1	$\text{WO}_3$	–	–	500	5	0,6	0,8	–3,5	1,3	12,3
2	$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15/2	Сплавление с $\text{NaOH}$	–	500	5	0,4	1,5	8,3	3,75	10,8
3	$\text{TiO}_2$	–	–	500	5	0,46	2	3,13	4,4	3,75

Окончание табл. 2

№	Состав, соотношение масс	Способ получения	Реагент, газ	Температура обработки, °С	Время обработки, час	$k_1$ , с <sup>-1</sup>	$k_2$ , с <sup>-1</sup>	$dk_2/dk_1$	$X = k_2/k_1$	$dX/dk_1$ , с
4	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 3/1	Сплавление с NaOH	NH <sub>3</sub>	200	5	0,3	1,5	-7,5	5,0	47,5
5	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 3/1	Механич. смесь	–	400	1	0,26	1,8	8	6,9	4
6	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 3/1	Сплавление с NaOH	–	–	–	0,31	2,2	8,46	7,1	3,07
7	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 15/2	Сплавление с NaOH	–	400	5	0,44	3,3	6,67	7,5	-4,17
8	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 2/3	Сплавление с NaOH	–	500	5	0,2	1,7	12,5	8,5	17,5
9	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 3/1	Сплавление с NaOH	–	300	5	0,24	2,2	16,7	9,2	26,7
10	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> /CuAc <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 15/5/1	Сплавление с NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	200	1	0,27	2,7	15	10,0	17,5
11	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 30/5/2	Сплавление с NaOH	–	400	5	0,31	3,3	7,27	10,7	-16,4
12	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 1/2	Сплавление с NaOH	–	500	5	0,2	2,5	9	12,5	-35
13	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 2/3	Сплавление с NaOH	–	300	5	0,1	1,6	23,6	16,0	24,1
14	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 3/1	Сплавление с NaOH	–	400	5	0,32	6,8	20	21,3	-4,44
15	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 3/1	Сплавление с NaOH	–	500	5	0,23	5	16,3	21,7	-37,5
16	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> , 3/1	Сплавление с NaOH	Пары толуола	20	24	0,15	3,7	24,7	24,7	164,7

Таблица 3

Линейная и нелинейная аппроксимация данных, приведенных в таблице 2

Зависимости	Вид	Уравнение аппроксимации	Коэффициент корреляции
$k_2$ от $k_1$	линейный	$k_2 = -2,2582k_1 + 3,3386$	-0,1884
	нелинейный	$k_2 = 3,5303\exp(-1,379k_1)$	-0,3339
$dk_2/dk_1$ от $k_1$	линейный	$dk_2/dk_1 = -48,521k_1 + 25,065$	-0,6919
	нелинейный	$dk_2/dk_1 = -14,24\ln(k_1) - 7,8662$	-0,7123
$X$ от $k_1$	линейный	$X = -35,197k_1 + 21,196$	-0,6440
	нелинейный	$X = 35,465\exp(-4,769k_1)$	-0,8002
$dX/dk_1$ от $k_1$	линейный	$dX/dk_1 = -152,9k_1 + 57,17$	-0,4152
	нелинейный	$dX/dk_1 = 22,893\ln(k_1) + 15,712$	-0,2214

Из приведенных данных видно, что положительная корреляция – возрастающий характер аппроксимации – наблюдалась только для зависимости константы псевдопервого порядка убыли изопрена ( $k_1$ ) и накопления CO<sub>2</sub> ( $k_2$ )

в газовой фазе для группы фотокатализаторов с  $S_{уд} > 100 \text{ м}^2/\text{г}$  и при рассмотрении не приведенной к  $k_1$  константы  $k_2$ , т.е. без исключения фактора величины удельной поверхности. Для группы фотокатализаторов  $S_{уд} < 10 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также для группы с  $S_{уд} > 100 \text{ м}^2/\text{г}$  при рассмотрении зависимости  $X = k_2/k_1$  от  $k_1$  наблюдались убывающие функции аппроксимации, как и во всех прочих случаях. Это может говорить о том, что рост удельной поверхности фотокатализатора способствует росту активности нанесенных образцов, что известно для термического катализа [21]. Убывающий характер аппроксимаций первых производных рассмотренных выше зависимостей говорит о затухающем характере этих процессов. Возникает вопрос: что является фактором торможения реакции окисления в воздушной среде, богатой кислородом? Если допустить, что окисление изопрена происходит в основном за счет участия структурного кислорода решетки полупроводникового оксида, то десорбция  $\text{CO}_2$  в виде продукта полного окисления данного органического соединения ведет к уменьшению количества ионов  $\text{O}^{2-}$  в фотокатализаторе. Это, в свою очередь, очевидно, ослабляет акцепторные свойства его поверхности. В таких условиях ухудшается фотоадсорбция донорных молекул изопрена с последующим их окислением с образованием углекислого газа.

В опытах по облучению полным светом ртутной лампы изопрена без катализатора также наблюдалась его убыль из газовой фазы. Однако накопления  $\text{CO}_2$ , в отличие от опытов с твердыми оксидами, не происходило.

Таблица 4

**Зависимость константы псевдопервого порядка выделения  $\text{CO}_2$  ( $k_2$ ) и приведенной константы псевдопервого порядка выделения  $\text{CO}_2$  ( $X = k_2/k_1$ ) от константы псевдопервого порядка наблюдаемой убыли изопрена из газовой фазы ( $k_1$ ) при облучении в экспериментах с полупроводниковыми оксидами, полученными молекулярным наплавлением**

№	Состав, количество монослоев оксидов, нанесенных на $\text{SiO}_2$ (АСТ)	Температура обработки, °С	Время обработки, ч	$k_1$ , $\text{с}^{-1}$	$k_2$ , $\text{с}^{-1}$	$dk_2/dk_1$	$X = k_2/k_1$	$dX/dk_1$ , с
1	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	500	5	10,9	1,54	0,03	0,14	-0,025
2	$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	500	5	4,55	1,35	0,39	0,3	0,011
3	$\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$	500	5	8,25	2,8	0,35	0,34	0
4	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	500	5	14,6	5,02	0,33	0,34	-0,0036
5	$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	500	5	6,37	2,34	0,38	0,37	0,0048
6	$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	500	5	4,29	1,55	0,37	0,36	-0,013
7	$\text{WO}_3/\text{SiO}_2$	500	5	2,03	0,784	0,78	0,39	0,14
8	$\text{SiO}_2$	500	5	2,59	1,22	0,18	0,47	-0,15
9	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	500	5	1,97	1,11	0,74	0,56	0,034
10	$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	500	5	5,19	3,5	0,66	0,67	-0,007
11	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	500	5	2,33	1,61	0,69	0,69	0,3

Линейная и нелинейная аппроксимация данных, приведенных в таблице 4

Зависимость	Вид	Уравнение аппроксимации	Коэффициент корреляции
$k_2$ от $k_1$	линейный	$k_2 = 0,2353k_1 + 0,7257$	+0,7576
	нелинейный	$k_2 = 0,7083k_1^{0,6087}$	+0,7670
$dk_2/dk_1$ от $k_1$	линейный	$dk_2/dk_1 = -0,0347k_1 + 0,5848$	-0,5848
	нелинейный	$dk_2/dk_1 = -0,227\ln(k_1) + 0,7934$	-0,6472
$X$ от $k_1$	линейный	$X = -0,0229k_1 + 0,5524$	-0,5671
	нелинейный	$X = -0,227\ln(k_1) + 0,7934$	-0,6472
$dX/dk_1$ от $k_1$	линейный	$dX/dk_1 = -0,0081k_1 + 0,0731$	-0,2941
	нелинейный	$dX/dk_1 = -0,061\ln(k_1) + 0,1193$	-0,3708

В рассматриваемых условиях, вероятно, заметную роль в протекании гетерогенных фотостимулированных окислительных процессов должны играть компоненты, находящиеся даже в следовых количествах, например оксиды азота. Известна [31] такая их активность как в загрязненной атмосфере при смогообразовании, так и в катализе [32]. Данные соединения могут присутствовать в качестве примесей в воздухе помещений, однако нельзя исключать возможность образования NO и NO<sub>2</sub> в данных условиях из атмосферного азота. Высокая устойчивость молекулы N<sub>2</sub> должна препятствовать ее активации, однако в условиях адсорбции и фотостимуляции нельзя исключать возможности повышения ее реакционной способности. С целью изучения этой возможности автор поставил эксперименты по анализу водных смывов с поверхностей разнообразных твердых фотокатализаторов на содержание NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (табл. 6–8, рис. 1–6).

Таблица 6

Образцы твердых компонентов, использованные для моделирования атмосферных аэрозолей в опытах по фотостимулированной фиксации N<sub>2</sub>

№	Состав	Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г	Температура дополнительной обработки, °С	Время дополнительной обработки, ч	Условия дополнительной обработки
1	WO <sub>3</sub> ОСЧ	2–4	–	–	–
2	TiO <sub>2</sub> ОСЧ	1–2	–	–	–
3	SiO <sub>2</sub> «цветохром»	80–100	–	–	–
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> «ч»	3–5	–	–	–
5	MgO «ч»	3–5	–	–	–
6	FeO «ч»	2–3	–	–	–
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для ТСХ	10	–	–	–
8	Песок, Куба	2–3	–	–	–
9	Песок, Сирия	1–5	–	–	–
10	Шунгит, РФ	2–4	–	–	–
11	Мел, РФ	1–2	–	–	–
12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	25–35	500	5	На воздухе
13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	50–100	20	48	Сушили над NaOH

**Применение факторного анализа**

Окончание табл. 6

№	Состав	Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г	Температура дополнительной обработки, °С	Время дополнительной обработки, ч	Условия дополнительной обработки
14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	20–30	120	5	Сушили в термостате
15	CuO/SiO <sub>2</sub>	10–15	500	5	На воздухе
16	CuO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	5–10	500	5	На воздухе
17	CuO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	10–20	120	5	Сушили в термостате

Таблица 7

**Результаты модельных экспериментов фотостимулированной фиксации атмосферного азота на компонентах аэрозолей при облучении полным светом без изопрена ртутной лампой. Содержание ионов в смывах H<sub>2</sub>O**

№ образца	Вид опыта	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/г	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/г	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/г	pH водного смыва
1	Фон (Ф)	58,0	0	42,0	5,0
	Облучение (О)	41,0	0	59,0	4,5
	Изменение (Δ)	-17,0	0	17,0	-0,5
2	(Ф)	82,0	18,0	100,0	5,0
	(О)	0	2,0	98,0	5,0
	(Δ)	-82,0	-16,0	-2,0	0
3	(Ф)	41,0	0	59,0	5,0
	(О)	19,0	0	81,0	5,5
	(Δ)	-22,0	0	22,0	0,5
4	(Ф)	100,0	1	80,0	5,0
	(О)	70,0	0,5	29,5	4,5
	(Δ)	-30,0	-0,5	-50,5	-0,5
5	(Ф)	0	0	100,0	7,5
	(О)	31,0	1,0	68,0	10,0
	(Δ)	31,0	1,0	-32,0	2,5
6	(Ф)	31,0	1,0	68,0	5,0
	(О)	11,0	0	89,0	5,0
	(Δ)	-20,0	-1,0	20,0	0
7	(Ф)	31,0	0,5	69,0	5,0
	(О)	41,0	100	58,5	5,0
	(Δ)	10,0	99,5	-10,5	0
8	(Ф)	31,0	1,0	68,0	5,0
	(О)	41,0	0	59,0	7,0
	(Δ)	10,0	1,0	-9,0	2,0
9	(Ф)	100,0	0	74,0	5,0
	(О)	19,0	0	81,0	6,5
	(Δ)	-81,0	0	7,0	1,5
10	(Ф)	83,0	0	17,0	5,0
	(О)	84,0	0	16,0	5,0
	(Δ)	1,0	0	-1,0	0
11	(Ф)	30,0	1,0	69,0	5,0
	(О)	15,0	1,0	84,0	5,0
	(Δ)	-15,0	0	15,0	0

Окончание табл. 7

№ образца	Вид опыта	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/г	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/г	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/г	pH водного смыва
12	(Ф)	39,0	1,0	60,0	5,5
	(О)	66,0	0	34,0	5,0
	(Δ)	27,0	-1,0	26,0	-0,5
13	(Ф)	32,0	0	68,0	5,0
	(О)	3,0	0	97,0	5,0
	(Δ)	-29,0	0	29,0	0
14	(Ф)	19,0	1	80,0	11,0
	(О)	19,0	0	81,0	12,0
	(Δ)	0	-1,0	1,0	1,0
15	(Ф)	100,0	0	0	5,0
	(О)	66,0	0	34,0	5,5
	(Δ)	-34,0	0	34,0	0,5
16	(Ф)	100,0	1	17,0	5,0
	(О)	66,0	0	34,0	5,0
	(Δ)	34,0	-1,0	17,0	0
17	(Ф)	19,0	1,0	80,0,0	12,0
	(О)	0	0	100,0	11,5
	(Δ)	-19,0	-1,0	20,0	-0,5

Образование ионов аммония связано слабой положительной корреляцией с накоплением нитрит-ионов (см. рис. 2). Генерация нитрат-ионов, наоборот, связана слабой отрицательной корреляцией с образованием нитрит-ионов (см. рис. 3). В то же время не было найдено корреляции в тенденции накопления NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (см. рис. 1), очевидно, из-за того, что эти ионы поступают на поверхность фотокатализаторов из разных источников. Логично объяснить их наличием в виде примесей в воздухе.

Это также может говорить о нехватке окислителей в системе для протекания фотоокисления, несмотря на присутствие атмосферного кислорода, что подтверждает гипотезу об участии в фотостимулированных гетерогенных процессах структурного кислорода твердых оксидов-фотокатализаторов.

Однако наблюдается значительная активность этих катализаторов, что можно объяснить присутствием следовых количеств оксидов азота.

Несмотря на незначительные величины коэффициентов корреляции, на такую возможность косвенно указывает факт некоторой взаимосвязи pH водных смывов с поверхностями фотокатализаторов и присутствия ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (положительная связь), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (отрицательная связь) (см. табл. 7, 8, рис. 4–6), так как этот характер корреляции может говорить о том, что данные формы азота в основном присутствуют в виде солей, а отчасти в виде оснований и кислот, летучих соединений соответственно определяя pH водных смывов. В то же время растворы солей нитратов переходных металлов также имеют кислую реакцию.

Нельзя исключить возможность фиксации адсорбированного молекулярного атмосферного азота под действием ультрафиолетового излучения с образованием следовых количеств его соединений, способных проявлять промотирующие свойства. Содержание соединений азота в окружающем воздухе было фоновым [1].

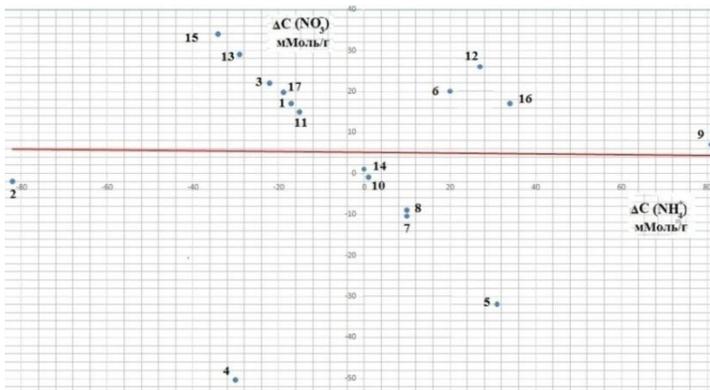


Рис. 1. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрат-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от накопления ионов аммония в этих смывах, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

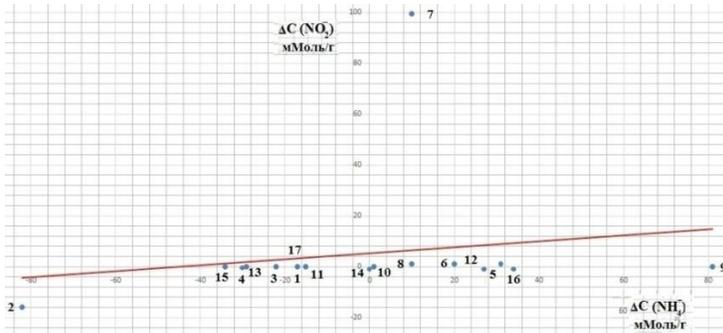


Рис. 2. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрит-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от накопления ионов аммония в этих смывах, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

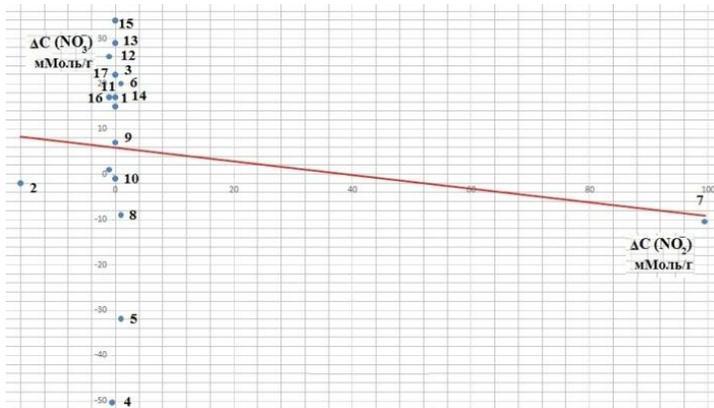


Рис. 3. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрат-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от накопления нитрит-ионов в этих смывах, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

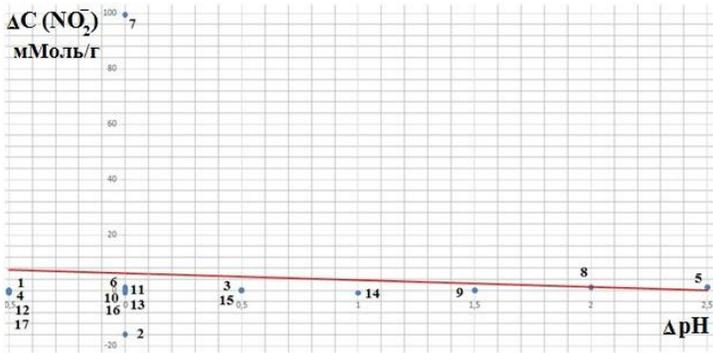


Рис. 4. Нитрит от рН. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрит-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от рН этих смывов, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

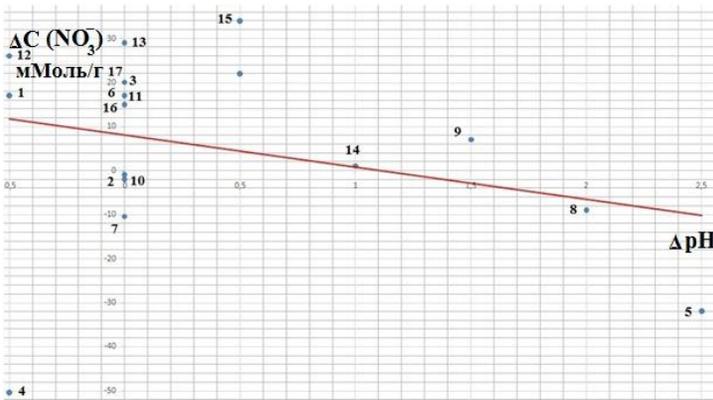


Рис. 5. Нитрат от рН. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрат-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от рН этих смывов, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

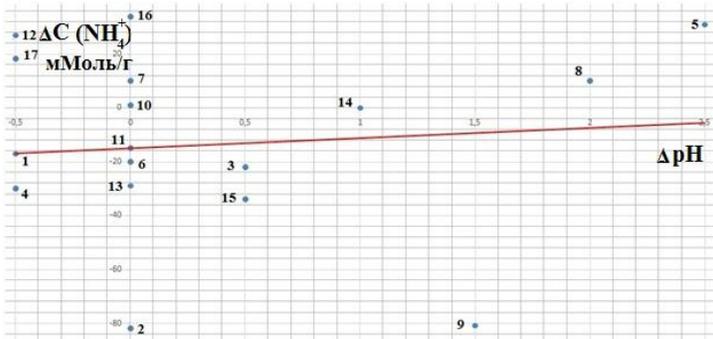


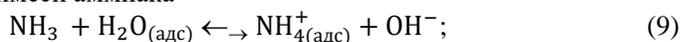
Рис. 6. Аммоний от рН. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления ионов аммония в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от рН этих смывов, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

Линейная аппроксимация данных, отраженных на рисунках 1–6

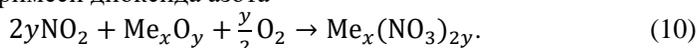
Зависимость	Уравнение линейной аппроксимации	Коэффициент корреляции
Нитрат от аммония	$y = -0,008x + 5,179$	0,0
Нитрит от аммония	$y = 0,116x + 5,296$	+0,167
Нитрат от нитрита	$y = -0,152x + 5,978$	-0,170
Аммоний от pH	$y = 3,811x - 15,11$	+0,095
Нитрит от pH	$y = -2,433x + 6,176$	-0,084
Нитрат от pH	$y = -7,305x + 8,155$	-0,029

Для объяснения протекающих процессов автор предложил умозрительную схему [33, 34]:

– адсорбция примеси аммиака

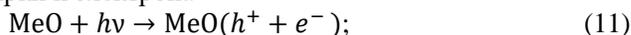


– адсорбция примеси диоксида азота



Фотостимулированные процессы:

– фотогенерация дырки и электрона



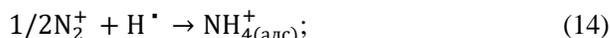
– активация ловушечного уровня



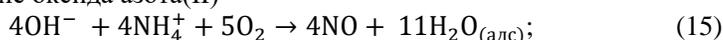
– фотолиз воды



– фиксация азота



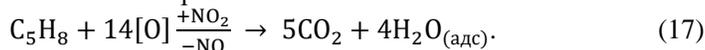
– образование оксида азота(II)



– образование оксида азота(IV)



– суммарное окисление изопрена



### Заключение

Методами лабораторного моделирования исследованы процессы фотостимулированного окислительного разложения экологически значимого компонента атмосферы – изопрена. Главным газообразным продуктом окисления этого углеводорода является углекислый газ. В то же время на поверхности частиц фотокатализаторов обнаружены продукты неполного окисления исследованного компонента. В опытах без изопрена обнаружены на поверхности полупроводниковых частиц ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ . Полученные результаты могут быть использованы для моделирования гетерогенных фотостимулированных процессов с участием ЛОС и предсказания эволюции аэрозолей в атмосфере.

**Список источников**

1. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб. : Химиздат, 2001. 352 с.
2. Benke W., Noltig F., Zetzsch S. Kinetics and mechanisms of the reactions of NO<sub>2</sub> with organics on semiconductor surfaces // *J. Aerosol. Sci.* 1987. Vol. 18. P. 65–71.
3. Isidorov V., Klokova E., Povarov V. et al. Photostimulated heterogeneous sink of volatile organic pollutants // *The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change. CHEMRAWN VII. A World Conference. Dec. 2–6, 1991. Baltimore, MD, 1991. P. 12–14.*
4. Исидоров В.А., Клокова Е.М., Козубенко С.Г., Иванов А.Р. Фотокаталитическое разложение ароматических углеводородов на поверхности компонентов природного аэрозоля // *Вестник СПбГУ. Сер. 4. 1992. Вып. 2 (N11). С. 97–99.*
5. Исидоров В.А., Клокова Е.М., Поваров В.Г. и др. О роли фотостимулированных гетерогенных процессов в топорферной химии органических компонентов // *Журнал экологической химии. 1992. № 1. С. 65–76.*
6. Isidorov V., Klokova E., Povarov V. et al. Photocatalytic oxidation of aromatic hydrocarbons on the natural aerosol surface // *Tropospheric Oxidation Mechan. Brussels, 1995. P. 6.*
7. Isidorov V., Povarov V., Nikitin V., Ivanov A. Photostimulated oxidation of methane and dimethylsulfide on the surface of natural aerosol components // *Chem. Proces. in the Troposphere. Brussels, Luxemburg, 1996. P.10.*
8. Isidorov V., Klokova E., Ivanov A. Photostimulated tropospheric oxidation of VOCs on the surface of salt particles // *Proc. EUROTRAC Symposium'96. 1997. Vol. 1. P. 329–332.*
9. Иванов А.Р. Фотостимулированные процессы с участием летучих органических соединений на поверхности минеральных компонентов природного аэрозоля // *Химия поверхности и нанотехнология : тез. докл. конф. Хилово, 2002. С. 25.*
10. Иванов А.Р., Исидоров В.А. Фотостимулированные процессы с участием летучих органических соединений на поверхности минеральных компонентов природного аэрозоля // *Атмосферная радиация (МСАР-02) : тез. докл. конф. СПб., 2002. С. 62–63.*
11. Иванов А.Р. Влияние атмосферных фотоактивных аэрозолей на риск возникновения чрезвычайных ситуаций : автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2004.
12. Иванов А.Р. Оценка риска для здоровья населения с учетом атмосферных гетерогенных фотопроцессов // *Химическая и биологическая безопасность. 2007. № 4-5 (34-35). С. 22–27.*
13. Иванов А.Р. Риск для здоровья населения и атмосферные гетерогенные фотопроцессы с участием минеральных компонентов аэрозолей // *Природные и техногенные риски (физико-математические и прикладные аспекты). 2022. № 1 (41). С. 20–29.*
14. Anpo M. Photocatalysis over Binary Metal Oxides. Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> in Titanium-Silicon Oxides // *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 90. P. 1633–1636.
15. Hiroaki T. Photoinduced Oxidation of Methylsiloxane Monolayers Chemosorbed on TiO<sub>2</sub> // *Langmuir.* 1995. Vol. 12 (4). P. 966–971.
16. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб. : Изд-во С.-Петербург. гос. ун-та, 1999. 304 с.
17. Иванов А.Р. Фотостимулированное окисление изопрена в присутствии полупроводниковых оксидов // *Вестник СПбГУ. Сер. 4. 1999. Вып. 4 (25). С. 125–128.*
18. Иванов А.Р. О возможности создания фотокаталитических технологий очистки воздуха // *Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 9 (65). С. 136–141.*
19. Taniguchi K., Yazawa T., Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic effects of ZnO on photochemical smog formation reaction of hydrocarbon –NO<sub>2</sub>–air // *Atmospheric Environ.* 1983. Vol. 17 (11). P. 2253–2258.
20. Ibusuki T. Organic compounds and their impact on air quality // *Chem. Lett.* 1982. Vol. 10 (12). P. 629–630.
21. Постнов В.Н. Методы синтеза гетерогенных каталитических систем. СПб. : Изд-во С.-Петербург. гос. ун-та, 1997. 62 с.
22. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М. : Химия, 1970. 562 с.

23. Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л. : Изд-во ЛГУ, 1982. 368 с.
24. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ : справочник / под ред. Р.А. Лидина. М. : Дрофа, 2008. 685 с.
25. Бруссенцова Л.Ю., Кудряшова А.А. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений. Самара : СМИ «РЕАВИЗ», 2011. 68 с.
26. Lawton S.A., Phelps A.V. Excitation of  $b^1\Sigma_g^+$  state of  $O_2$  by low energy electrons // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 69 (3). Art. 1055.
27. Anpo M. et al. Photocatalytic Hydrogenisation of Alkynes and Alkenes with Water over  $TiO_2$  // *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88. P. 2569–2572.
28. Крутицкая Т.К. Фотосорбция  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$  и природа активных кислородсодержащих комплексов на поверхности оксидов алюминия и бериллия : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 1995.
29. Новиков Ю.Н., Гриценко В.А., Вишняков А.В., Насыров К.А. Перенос заряда в оксиде алюминия: многофункциональный механизм ионизации ловушек // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. 2010. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perenos-zaryada-v-okside-alyuminiya-mnogofononnyu-mehanizm-ionizatsii-lovushkek>
30. Некрашевич С.С., Гриценко В.А. Электронная структура оксида кремния // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56, вып. 2. С. 209–223.
31. Захаренко В.С., Дайбова В.Б. Состав и свойства поверхности микрочастиц аэрозоля из непористого оксида цинка в условиях окружающего воздуха // *Оптика атмосферы и океана*. 2018. Т. 31, № 06. С. 481–484. doi: 10.15372/AOO20180610
32. Матыраева А.И., Бокарев Д.А., Стахеев А.Ю. Семь современных трендов в области разработки катализаторов удаления оксидов азота // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61, № 6. С. 751–782.
33. А.с. 135371 СССР, МКИ  $CO1\ C1/02$ . Способ фотокаталитического получения аммиака / Мазуркевич Я.Ц., Володарчик Р.П. № 3926699/ 31 1-26. Заяв.11.07.85. Б.И. 1987, № 43 Черновицкий университет. 3 с.
34. Курылев В.В., Владимирова С.Н. Принципы очистки воздуха от газообразных загрязнителей фотокатализаторами на основе  $TiO_2$  // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 3. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=13484>

## References

1. Isidorov V.A. *Organic chemistry of the atmosphere*. St. Petersburg, Khimizdat, 2001.
2. Benke W., Noltig F., Zetzsch S. Kinetics and mechanisms of the reactions of  $NO_2$  with organics on semiconductor surfaces. *J. Aerosol. Sci.* N18. 1987. P. 65-71.
3. Isidorov V., Klokova E., Povarov V. et al. Photostimulated heterogeneous sink of volatile organic pollutants. *The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change. CHEMRAWN VII. A World Conference*. Dec. 2-6., 1991., Baltimore, MD, 1991. P. 12-14.
4. Isidorov V.A., Klokova E.M., Kozubenko S.G., Ivanov A.R. Photocatalytic decomposition of aromatic hydrocarbons on the surface of natural aerosol components. *Vestn. St. Petersburg State University. Ser. 4*. 1992. Issue 2 (N11), 97-99 p.
5. Isidorov V.A., Klokova E.M., Povarov V.G. et al. On the role of photostimulated heterogeneous processes in the tropospheric chemistry of organic components. *J. Environmental Chemistry*. 1992. No.1. pp. 65-76.
6. Isidorov V., Klokova E., Povarov V. et al. Photocatalytic oxidation of aromatic hydrocarbons on the natural aerosol surface. *Tropospheric Oxidation Mechan.*, Brussels, 1995.
7. Isidorov V., Povarov V., Nikitin V., Ivanov A. Photostimulated oxidation of methane and dimethylsulfide on the surface of natural aerosol components. *Chem. Proces. In the Troposphere*. Brussels, Luxemburg, 1996. P. 10.

8. Isidorov V., Klokova E., Ivanov A. Photostimulated tropospheric oxidation of VOCs on the surface of salt particles. *Proc. EUROTRAC Symposium '96*. 1997. Vol. 1. P. 329-332.
9. Ivanov A.R. Photostimulated processes involving volatile organic compounds on the surface of mineral components of a natural aerosol. *Tez. Dokl. Conf. "Surface chemistry and nanotechnology"*. Khilovo, 2002 p.25.
10. Ivanov A.R., Isidorov V.A. Photostimulated processes involving volatile organic compounds on the surface of mineral components of natural aerosol. *Tez. Dokl. Conf. "Atmospheric radiation (MSAR-02)"*. St. Petersburg, 2002. pp. 62-63.
11. Ivanov A.R. *Influence of atmospheric photoactive aerosols on the risk of emergency situations*. Abstract of the dissertation for the degree of Candidate Chemical Sciences. St. Petersburg, 2004.
12. Ivanov A.R. Risk assessment for public health taking into account atmospheric heterogeneous photo processes. *Chemical and Biological Safety*. 2007. No. 4-5 (34-35). pp. 22-27.
13. Ivanov A.R. Public health risk and atmospheric heterogeneous photo processes involving mineral components of aerosols. *Natural and man-made risks (physical, mathematical and applied aspects)*. 2022. No. 1 (41). pp. 20-29.
14. Anpo M., et al. Photocatalysis over Binary Metal Oxides. Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> in Titanium-Silicon Oxides. *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 90, P. 1633-1636.
15. Hiroaki T. Photoinduced Oxidation of Methylsiloxane Monolayers Chemisorbed on TiO<sub>2</sub>. *Langmuir*, 1995, Vol.12, No. 4, P. 966-971.
16. Artemyev Yu.M., Ryabchuk V.K. *Introduction to heterogeneous photocatalysis*. St. Petersburg, St. Petersburg State University Publishing House, 1999.
17. Ivanov A.R. Photostimulated oxidation of isoprene in the presence of semiconductor oxides. *Vestn. St. Petersburg State University. Ser 4*, issue 4(No.25) pp. 125-128. 1999.
18. Ivanov A.R. About the possibility of creating photocatalytic technologies for air purification. *International Scientific Journal Alternative Energy and Ecology*. 2008. No. 9 (65). Pp. 136-141.
19. Taniguchi K., Yazawa T., Ibusuki T. Heterogenic photocatalytic effects of ZnO on photochemical smog formation reaction of hydrocarbon –NO<sub>2</sub>-air. *Atmospheric Environment*. 1983, v.17, N11, P. 2253-2258.
20. Ibusuki T. Organic compounds and their impact on air quality. *Chem. Lett.*-1982.-P.629-630.
21. Postnov V.N. *Methods of synthesis of heterogeneous catalytic systems*. St. Petersburg State University, St. Petersburg, 1997. 62 P.
22. Kreshkov A.P. *Fundamentals of analytical chemistry*. Moscow: Chemistry, 1970. 562 p.
23. Ivlev L.S. *Chemical composition and structure of atmospheric aerosols*. L.: LSU Publishing House, 1982. 368 p.
24. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Constants of inorganic substances*. Ed. Lidin R.A. Handbook M.: Bustard, 2008. 685 p.
25. Brussentsova L.Yu., Kudryashova A.A. *A short reference book of physico-chemical quantities of some inorganic and organic compounds*. Samara: NOU VPO media «REAVIZ», 2011. 68 p.
26. Lawton S.A., Phelps A.V. Excitation of b1Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> state of O<sub>2</sub> by low energy electrons. *J. Chem. Phys.*, 1978, Vol. 69, No. 3, P. 1055.
27. Anpo M. et al. Photocatalytic Hydrogenisation of Alkynes and Alkenes with Water over TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88, P. 2569-2572.
28. Krutitskaya T.K. *Photosorption of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO and the nature of active oxygen-containing complexes on the surface of aluminum and beryllium oxides*. Autoref. Diss. For the degree of Candidate of Sciences. Physical mat. Nook. St. Petersburg, 1995.
29. Novikov Yu.N., Gritsenko V.A., Vishnyakov A.V., Nasyrov K.A. Charge transfer in aluminum oxide: a multifunctional mechanism of trap ionization // *Izvestia of the Russian State Pedagogical University named after A.I. Herzen*. 2010. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perenos-zaryada-v-okside-alyuminiya-mnogofononnyy-mehanizm-ionizatsii-lovushk>

30. Nekrasevich S.S., Gritsenko V.A. Electronic structure of silicon oxide. *Solid state Physics*, 2014, volume 56, issue 2 pp.209-223
31. Zakharenko V.S., Daibova V.B. Composition and surface properties of aerosol microparticles made of nonporous zinc oxide in ambient air conditions. *Optics of the atmosphere and ocean*. 2018. Vol. 31. No. 06. pp. 481-484. DOI: 10.15372/AOO20180610.
32. Matyraeva A.I., Bokarev D.A., Staheev A.Yu. Seven modern trends in the development of catalysts for the removal of nitrogen oxides. *Kinetics and Catalysis*, 2020, vol. 61, No. 6, pp.751-782.
33. A.S. 135371 USSR, MKI CO1 C1/02. *A method for the photocatalytic production of ammonia* / Mazurkevich Ya.Ts., Volodarchik R.P. No. 3926699/ 31 1-26. The application.07/11/85. B.I. 1987, No.43 Chernivtsi University 3 p.
34. Kurylev V.V., Vladimirov S. N. Principles of air purification from gaseous pollutants by photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> // *Modern Problems of Science and Education*. 2014. No. 3. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=13484>

***Сведения об авторе:***

**Иванов Антон Рубенович** – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: [ecologyrisk2012@mail.ru](mailto:ecologyrisk2012@mail.ru)

***Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the author:***

**Ivanov Anton R.** – Ph.D. (Chem), Associate Professor, Inorganic Chem. Department, St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design (St. Petersburg, Russia). E-mail: [ecologyrisk2012@mail.ru](mailto:ecologyrisk2012@mail.ru)

***The author declares no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 23.08.2024; принята к публикации 04.04.2025*  
*The article was submitted 23.08.2024; accepted for publication 04.04.2025*